

1) Family number: 3720844 ( US4552973 A)

| | full-text | status | citations | |

**Title:** Process for the preparation of dimethyldichlorosilane

**Priority:** DE19843410644 19840323

[priority map](#)

**Family:**

[family explorer](#)

Publication number	Publication date	Application number	Application date	Links
DE3410644 A1	19850926	DE19843410644	19840323	
EP0155626 A2	19850925	EP19850102797	19850312	
EP0155626 A3	19860219	EP19850102797	19850312	
EP0155626 B1	19890503	EP19850102797	19850312	
JP1903782 C3	19950208	JP19850053525	19850319	
JP60222493 A2	19851107	JP19850053525	19850319	
JP6031269 B4	19940427	JP19850053525	19850319	
US4552973 A	19851112	US19850713501	19850319	

**Assignee(s):**(std): BAYER AG

**Inventor(s):**(std): FELDNER KURT ; FELDNER KURT DIPL CHEM DR ; FELDNER KURT DR ; GRAPE WOLFGANG DIPL CHEM DR ; GRAPE WOLFGANG DR

**Inventor(s):** KURUTO FUERUDONAA ; BORUFUGANGU GURAAPE

**Designated states:** BE DE FR GB IT

**International class (IPC 8):** C07F7/12 (Advanced/Invention); C07F7/00 (Core/Invention)

**International class (IPC 1-7):** B01J27/10 C07B61/00 C07F7/12

**European class:** C07F7/12M6

**US class:** 556/469

**Cited documents:** US4477631, US4393229, US3384652, US2717257, US2647912, US2647136, FR2119477, FR1089575, DE2950402,

**Abstract:**

Source: US4552973A A process for the preparation of dimethyldichlorosilane from the low-boiling and high-boiling by-products of the direct synthesis of methylchlorosilane, comprising reacting methyltrichlorosilane simultaneously with the low-boiling components having a high content of methyl groups and with the high-boiling non-cleavable components, in the presence of a catalyst, at a temperature between about 250 DEG C. and 400 DEG C. and under a pressure of up to 100 bar.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

⑫

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑳ Anmeldenummer: 85102797.9

⑤① Int. Cl.<sup>4</sup>: **C 07 F 7/12**

㉔ Anmeldetag: 12.03.85

③① Priorität: 23.03.84 DE 3410644

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
25.09.85 Patentblatt 85/39

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:  
BE DE FR GB IT

⑦① Anmelder: **BAYER AG**  
Konzernverwaltung RP Patentabteilung  
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

⑦② Erfinder: **Feldner, Kurt, Dr.**  
Roggendorfstrasse 59  
D-5000 Köln 80(DE)

⑦② Erfinder: **Grape, Wolfgang, Dr.**  
Roggendorfstrasse 61  
D-5000 Köln 80(DE)

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Dimethyldichlorsilan.

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Dimethyldichlorsilan aus den niedrig und hochsiedenden Zwangsanfallprodukten der Methylchlorsilan-Direktsynthese, wobei Methyltrichlorsilan bei Temperaturen zwischen 250°C und 400°C und bei Drucken bis zu 100 bar gleichzeitig mit den methylgruppenreichen, niedrigsiedenden Anteilen und den hochsiedenden, nicht-spaltbaren Anteilen in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt wird.

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Konzernverwaltung RP  
Patentabteilung

Br/lic

Verfahren zur Herstellung von Dimethyldichlorsilan

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Dimethyldichlorsilan aus Zwangsanfallprodukten der Methylchlorsilandirektsynthese, bei dem sowohl methytreiche niedrigrsiedende Anteile als auch  
5 nichtspaltbare hochsiedende Reste mit Methyltrichlorsilan insbesondere zu wertvollem Dimethyldichlorsilan umgesetzt werden.

Bei der Herstellung von Dimethyldichlorsilan durch Direktsynthese (Müller-Rochow-Verfahren) entsteht  
10 neben dem gewünschten Produkt ein erheblicher Anteil an Zwangsanfallprodukten. Das Direktverfahren ist in der Patentliteratur beschrieben, z. B. in den US-PS 2 380 995 und 2 488 487.

Als mengenmäßig bedeutendstes Nebenprodukt entsteht - in  
15 Mengen, die für eine wirtschaftliche Ausnutzung bei der Herstellung von Siliconen nicht verwertet werden können - das Methyltrichlorsilan. Methyltrichlorsilan wird zur Zeit zum größten Teil für die Herstellung von pyrogener

Kieselsäure verwendet; dieses Verfahren stellt aber eine unbefriedigende Notlösung dar, da wertvolle - ins System eingebrachte Methylgruppen - zu  $\text{CO}_2$  und Wasser verbrannt werden.

5 Neben Methyltrichlorsilan entstehen bei der Direktsynthese von Dimethyldichlorsilan noch weitere Nebenprodukte:

- 10 a) leicht siedende Zwangsanfallprodukte mit einem Siedepunkt unterhalb von  $40^\circ\text{C}$ , wie z.B. Tetramethylsilan (TMS), Dimethylmonochlorsilan und 2-Methylbuten (2).
- 15 b) Verbindungen, die einen höheren Siedepunkt besitzen als die Monosilane, d.h. einen solchen von mehr als  $70^\circ\text{C}$  bis zu etwa  $180^\circ\text{C}$ ; diese Verbindungen werden im folgenden entweder als Rest oder als hochsiedende Fraktion bezeichnet. Dieser Rest ist eine komplexe Mischung von Verbindungen, die  $\text{SiSi-}$ ,  $\text{SiOSi-}$  und  $\text{SiCH}_2\text{Si-}$  Bindungen in den Molekülen einschließen. Typische Reste sind in
- 20 den US-PSen 2 599 435 und 2 681 355 beschrieben.

Vorschläge zur Aufarbeitung dieser Zwangsanfallprodukte sind in großer Zahl gemacht worden (vgl. z.B. Deutsche Offenlegungsschrift 2 950 402; R. Calas et al, Journal of Organometallic Chemistry, 225, 117 (1982)).

5 Unter Umständen entstehen auch die Verbindungen Trimethylmonochlorsilan und Methyl-dichlorsilan, die normalerweise zu den Nutzprodukten bei dem Direktverfahren gehören, jedoch in Mengen, die einer wirtschaftlichen Ausnutzung entgegenstehen.

10 Nach der US-PS 2 786 861 wurden Alkylchlorsilane in Gegenwart eines Katalysators, wie Aluminiumchlorid umgewandelt, und es wurde festgestellt, daß diese Umwandlung bei geringeren Temperaturen in einer vorteilhaften Weise ausgeführt werden konnte, wenn man eine diese Umwandlung fördernde Verbindung, nämlich ein Hydrosilan benutzte.  
15 Ein gravierender Nachteil dieser Methode besteht darin, daß extrem hohe Mengen an Aluminiumchlorid als Katalysator benötigt werden, und zwar mindestens 10 %, bezogen auf die umzusetzende Silanmischung.

20 Die Übertragung von Methylgruppen von Tetramethylsilan auf Hexachlordisilan oder 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-dimethyldisilan oder Gemischen von chlorreichen Disilanen wird beispielsweise in der Deutschen Offenlegungsschrift 3 208 829 beschrieben. Als Katalysator dient hier ein Organoaluminiumchlorid, das aber durch gleichzeitig dem Reaktionsgemisch zugefügtes Chlorwasserstoffgas in den bekannten Katalysator  $\text{AlCl}_3$  umgewandelt wird.

25 Die Umsetzung von methylreichen, Spaltungsreaktionen nicht zugänglichen Disilanen mit Methyltrichlorsilan mit dem Ziel Dimethyldichlorsilan sowie chlorreiche, Spaltungsreaktionen zugängliche Disilane zu schaffen,

wird in der Deutschen Offenlegungsschrift 3 314 734 beschrieben. Da es ein erklärtes Ziel dieses Verfahrens ist, Spaltungsreaktionen nicht zugängliche Disilane in spaltbare Disilane umzuwandeln, beschränkt man sich  
5 auf Temperaturen bis zu etwa 175°C und Drücken bis zu 3 Atmosphären, um Nebenreaktionen auszuschließen. Mögliche Nebenreaktionen sind dem Fachmann prinzipiell geläufig. Radikalische Reaktionen von Polysilanen werden beispielsweise in der Deutschen Auslegeschrift 2 618 246  
10 beschrieben, die mögliche Beteiligung von Lewissäuren, wie z. B. Aluminiumchlorid, an solchen radikalischen Reaktionen beschreibt beispielsweise die Deutsche Offenlegungsschrift 3 136 786. Die genannten Nebenreaktionen laufen bei den in der DOS 3 314 734 als günstig be-  
15 schriebenen Reaktionsbedingungen nicht ab. Allerdings hat die Wahl der Reaktionsbedingungen 175°C/3 Atmosphären zur Folge, daß erhebliche Mengen an Aluminiumchlorid als Katalysator benötigt werden. In einigen der veröffentlichten Beispiele beträgt die Katalysatormenge etwa 20 %, bezogen auf die eingesetzte Silan-  
20 Mischung, ohne Mitrechnung des als Promoter zugefügten Hydrosilans.

Da eine Aufarbeitung des Katalysators nur unter erheblichem Aufwand möglich ist, ist dies unwirtschaftlich.  
25 Hinzu kommt, daß eine kontinuierliche Fahrweise unter homogener Katalyse bei derart hohem Katalysatoranteil aufgrund der geringen Löslichkeit des Aluminiumchlorid im Reaktionsgemisch kaum möglich ist. Als Verfahren zur

Herstellung von Dimethyldichlorsilan in einem kontinuierlich betriebenen Reaktor ist das in der DOS 3 314 734 beschriebene Verfahren daher kaum geeignet.

5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Verringerung der Mengen an - bisher im wesentlichen der Vernichtung zugeführten - Abfallprodukten der Methylchlorsilandirektsynthese bereitzustellen.

10 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es ferner, ein Verfahren zur Herstellung von Dimethyldichlorsilan aus Zwangsanfallprodukten der Methylchlorsilandirektsynthese zu finden.

15 Weiterhin lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, die Methylgruppen, die bisher - gebunden in den leichtsiedenden Resten wie Tetramethylsilan (TMS) und Dimethylchlorsilan sowie in dem hochsiedenden nichtspaltbaren Rest - vernichtet werden, einer sinnvollen Ausnutzung zuzuführen.

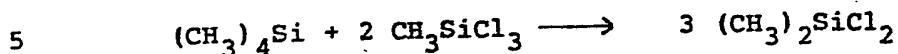
20 Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, die Verbindung Methylchlorosilan, falls erforderlich, in wertvolle Verbindungen umzuwandeln.

25 Schließlich sollte das Verfahren zur Herstellung von Dimethyldichlorsilan aus Zwangsanfallprodukten der Methylchlorsilandirektsynthese so gestaltet werden, daß es in einer kontinuierlich betriebenen Verfahrensweise durchgeführt werden kann.



- Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Dimethyldichlorsilan aus den niedrig wie hochsiedenden Zwangsanfallprodukten der Methylchlorsilan-Direktsynthese, dadurch gekennzeichnet, daß man Methyltrichlorsilan bei Temperaturen zwischen 250°C und 400°C sowie bei Drucken bis zu 100 bar gleichzeitig mit den Methylgruppen - reichen, niedrig siedenden Anteilen und den hochsiedenden, nicht-spaltbaren Anteilen, in Gegenwart eines Katalysators umsetzt.
- Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden "Abfallprodukte", wie sie bei der Rochow-Synthese anfallen, durch Umsetzung miteinander in Gegenwart eines Katalysators in hoher Ausbeute in das wertvolle Dimethyldichlorsilan umgewandelt.
- Als methylreiches niedrigsiedendes Zwangsanfallprodukt kann beim erfindungsgemäßen Verfahren jede aus dem Rochow-Müller-Verfahren erhaltene Fraktion mit einem Siedepunkt von unter 40°C eingesetzt werden. Diese Fraktionen enthalten in der Regel als Hauptbestandteile Tetramethylsilan, Dimethylmonochlorsilan, 2-Methylbuten (1) und 2-Methylbuten (2). Ferner treten  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , Ethylchlorid, 2-Methylbutan,  $\text{SiHCl}_3$ ,  $\text{SiCl}_4$  und weitere Verbindungen als Nebenprodukte auf. Die Zusammensetzung kann stark variieren und ist von der Fahrweise der Methylchlorsilandi-rektsynthese abhängig. Die beiden Verbindungen TMS und Dimethylmonochlorsilan sind als methylreich anzusehen und sind in der Lage, Methylgruppen auf Methyltrichlorsilan, gegebenenfalls auch auf  $\text{SiCl}_4$  zu übertragen. Bei

Einhaltung der erfindungsgemäßen Bedingungen gibt TMS zwei Methylgruppen ab und geht dabei in das wertvolle Dimethyldichlorsilan über etwa gemäß folgendem Formelschema:



Ebenso kann Dimethylmonochlorsilan Methylgruppen auf Methyltrichlorsilan übertragen.

10            In der US-PS 2 786 861 sowie in der DOS 3 314 734 wurde beschrieben, daß bei Verfahren, die einen  $\text{CH}_3\text{-Cl}$ -Austausch an Silanen beinhalten, der Zusatz eines Hydrogensilans zusätzlich zu dem eigentlichen Katalysator förderlich für die Umsetzung ist. Beim erfindungsgemäßen Verfahren ist ein besonderer Zusatz nicht erforderlich, da Hydrogensilane in der eingesetzten methylreichen niedrigsiedenden Fraktion in ausreichenden Mengen bereits vorhanden sind. Eine solche, die Umsetzung fördernde Hydrogensilanverbindung, ist beispielsweise das in der niedrigsiedenden Fraktion enthaltene Dimethylmonochlorsilan. Aber auch die oben als Bestandteil der niedrigsiedenden Fraktion erwähnte Verbindung  $\text{SiHCl}_3$  wirkt in der gewünschten Richtung. Gemäß der vorliegenden Erfindung kann aber auch zusätzlich zu der niedrigsiedenden methylreichen Fraktion die Verbindung Methylldichlorsilan dem Reaktionsgemisch zugefügt werden. Methylldichlorsilan ist ebenfalls als eine die gewünschte Umsetzung fördernde Verbindung anzusehen.

15

20

25

Die in der niedrigsiedenden Fraktion weiterhin vorhandenen Kohlenwasserstoffverbindungen stören die erfindungsgemäße Umsetzung nicht und können nach der Aufarbeitung des nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Rohprodukts einer anderweitigen Verwertung  
5 (z. B. Verbrennung) zugeführt werden.

Die methyldreiche nichtspaltbare Disilanfraktion wird erhalten, nachdem der bei der Methylchlorsilandirektsynthese erhaltene hochsiedende Rest durch bekannte Spaltungsreaktionen in Monosilane und eine nichtspaltbare  
10 Fraktion aufgeteilt worden ist.

Bei den Direktverfahren wird Methylchlorid mit Silicium oder einer Legierung oder Mischung aus Silicium und einem Metall bei erhöhter Temperatur umgesetzt, um Dimethyldi-  
15 chlorsilan herzustellen. Nachdem man die bis etwa 70°C siedenden monomeren Methylsilane und Methylchlorsilane von dem Reaktionsprodukt entfernt hat, bleibt ein Rest, eine hochsiedende Fraktion, zurück. Es wurde festgestellt, daß in diesem Rest wertvolle Fraktionen ver-  
20 blieben sind, und es sind verschiedene Verfahren benutzt worden, um das in diesem Rest enthaltene Silan zu nutzen.

In den US-PSen 2 709 176 und 2 842 580 sind Verfahren zum Spalten der in dem Rest enthaltenen Polysilane be-  
25 schrieben. Während die halogenreichen Polysilane leicht gespalten werden können, gelingt es nur unter bestimmten Bedingungen, die alkylreichen Polysilane zu spalten.

So sind z. B. Hexamethyldisilan, Chlorpentamethyldisilan und 1,2-Dichlortetramethyldisilan alkylreiche Disilane der genannten Art.

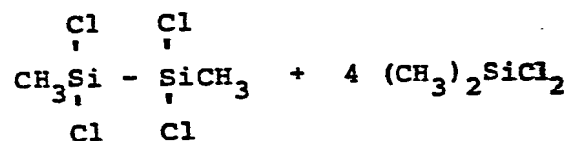
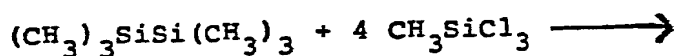
5 1,2,2-Trichlortrimethyldisilan, 1,1,2,2-Tetrachlordi-  
methyldisilan und 1,1-Dichlortetramethyldisilan sind  
demgegenüber Disilane, die leichter als die genannten  
alkylreichen Disilane mit den üblichen Verfahren gespal-  
ten werden können. In den beim Direktverfahren zum Her-  
stellen von Alkylhalogensilanen anfallenden Rest können  
10 alle vorgenannten Disilane angetroffen werden.

Durch die Durchführung einer der üblichen, in den oben  
angegebenen US-PSen beschriebenen Spaltungsreaktionen,  
werden 1,2,2-Trimethyltrichlordisilan, 1,1,2,2-Tetra-  
chlordimethyldisilan und 1,1-Dichlortetramethyldisilan  
15 in monomere Silane umgewandelt und damit dem hochsied-  
enden Rest entzogen. Als nichtspaltbare Fraktion blei-  
ben die alkylreichen Disilane wie Hexamethyldisilan,  
Chlorpentamethyldisilan oder 1,2-Dichlortetramethylsilan  
zurück, zusammen mit anderen Verbindungen wie Methyl-  
20 ethyldichlorsilan, Methylpropyldichlorsilan, Disilo-  
xanen, Trisilanen und Silalkylenen wie z. B.  
 $(\text{CH}_3)_2\text{ClSiCH}_2\text{SiCH}_3\text{Cl}_2$ . Die in dieser hochsiedenden  
methylreichen nichtspaltbaren Fraktion vorhandenen  
Methylgruppen werden nach dem erfindungsgemäßen Ver-  
25 fahren herangezogen, um Methyltrichlorsilan in Dime-  
thyldichlorsilan umzuwandeln.

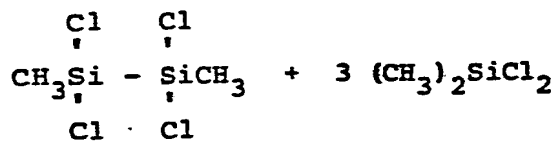
5 Enthält die nichtspaltbare Fraktion beispielsweise Hexamethyldisilan, dann setzt sich dieses unter den erfindungsgemäßen Bedingungen mit Methyltrichlorsilan um und bildet 1,1,2,2-Tetrachlordimethyldisilan und Dimethyldichlorsilan.

Typische Umsetzungen mit den oben beschriebenen Resten, die erfindungsgemäß durchgeführt werden, können etwa nach folgendem Formelschema wiedergegeben werden.

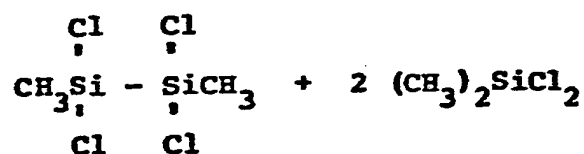
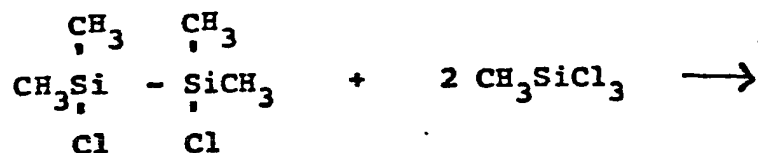
(I)



(II)

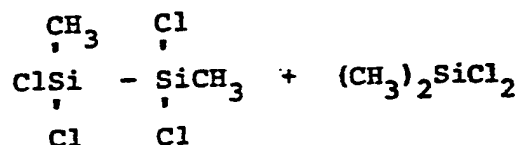


(III)



5      Reste von Trichlortrimethyldisilan und Tetrachlordi-  
methyldisilan, die bei unvollständig durchgeführter  
Spaltung noch in der nichtspaltbaren Fraktion vorhan-  
den sein können, stören die erfindungsgemäße Umsetzung  
nicht. Führt man hingegen das Verfahren unter erfin-  
dungsgemäßen Bedingungen durch, so kann sogar Tri-  
chlortrimethyldisilan eine Methylgruppe auf Methyl-  
trichlorsilan übertragen und geht dabei in Tetrachlor-  
10      dimethyldisilan über.

(IV)



Bei Durchführung des Verfahrens unter den erfindungs-  
mäßigen Bedingungen wird als Endprodukt neben dem gewünsch-  
ten Dimethyldichlorsilan ein chlorreiches Disilan erhal-  
ten. Dieses chlorreiche Disilan kann verunreinigt sein  
5 durch den Katalysator Aluminiumchlorid sowie durch auf-  
grund von Nebenreaktionen radikalischer Natur entstan-  
denen anderen hochsiedenden Verbindungen und wird im  
allgemeinen nicht weiter isoliert, sondern läßt sich im  
Verbund mit den genannten Verunreinigungen relativ ein-  
10 fach beseitigen.

Die Mengen der einzelnen eingesetzten Zwangsanfallpro-  
dukte der Methylchlorsilandirektsynthese sind nicht kri-  
tisch. Im allgemeinen wird man die Mengen der methyl-  
reichen niedrigsiedenden Fraktion und des methylreichen  
15 nichtspaltbaren Restes den Produktionsgegebenheiten an-  
passen. Da sowohl die Menge der niedrigsiedenden Frak-  
tion als auch die Menge des nichtspaltbaren Restes von  
der Fahrweise der Methylchlorsilandirektsynthese ab-  
hängig sind, können die jeweils eingesetzten Mengen  
20 beider Fraktionen in gewissem Umfang variieren.  
Es kann auch jede Fraktion für sich allein eingesetzt  
werden. Im allgemeinen wird man sämtliche zur Verfügung  
stehenden, bisher nicht genutzten Zwangsanfallprodukt-  
fraktionen mit Methyltrichlorsilan zur Umsetzung bringen.

25 Die Menge des eingesetzten Methyltrichlorsilan kann ab-  
hängig sein von den Mengen und den jeweiligen Zusammen-  
setzungen der eingesetzten Zwangsanfallproduktfraktionen.

Der Fachmann wird nach den oben beschriebenen formelmäßigen Gleichungen das jeweilige Methylgruppenangebot, das in den Zwangsanfallproduktfraktionen zur Umsetzung mit Methyltrichlorsilan zur Verfügung steht, berechnen können und kann dann die stöchiometrische Menge Methyltrichlorsilan, die durch die jeweils vorhandene Methylgruppenmenge zu Dimethyldichlorsilan umgewandelt werden kann, einsetzen.

Im allgemeinen wird es jedoch bevorzugt, einen molaren Überschuß des Methyltrichlorsilans einzusetzen. In der am meisten bevorzugten Ausführungsform umfaßt die Menge des Methyltrichlorsilans etwa 1,5 bis etwa 4 Mole pro Mol zur Verfügung stehende Methylgruppe.

Methyltrichlorsilan kann im Bedarfsfalle auch ganz oder zumindest teilweise durch  $\text{SiCl}_4$  ersetzt werden.

Jeder geeignete Katalysator, der den Austausch der Alkylgruppen des einen Silanmoleküls mit Halogenatomen eines anderen Silanmoleküls fördert, kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden. Die bevorzugten Katalysatoren für das erfindungsgemäße Verfahren sind Aluminiumtrichlorid oder Verbindungen von Aluminiumtrichlorid, die unter den Reaktionsbedingungen zu Aluminiumtrichlorid zersetzbar sind. Es kann auch jeder äquivalente Katalysator eingesetzt werden, der den Austausch der Alkylgruppen mit den Halogenatomen in den Silanen, Disilanen und Polysilanen fördert.

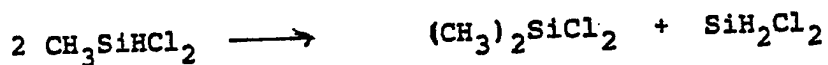


Beispiele anderer Katalysatoren, die bei der Umwandlung der alkylreichen Disilane, die in den bei der Herstellung von Alkylhalogensilanen anfallenden Resten enthalten sind und die mit den Alkyltrihalogensilanen umgesetzt werden, sind Natriumaluminiumtetrachlorid, Kupfer(I)-chlorid, Borsäure und Bortrifluorid.

Aluminiumtrichlorid ist jedoch im allgemeinen der bevorzugte und wirtschaftlichste Katalysator, der wirksamer als die anderen Katalysatoren ist zur Herstellung von Dimethyldichlorsilan nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Die Menge an Katalysator, die beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt wird, ist nicht besonders kritisch. Bevorzugt wird jedoch der Katalysator in einer Konzentration von etwa 0,5 bis etwa 7 Gew.-%, bevorzugt etwa 1 - 4 % bezogen auf das Gewicht der gesamten eingesetzten Silanmischung, verwendet. Da in einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Katalysator homogen in der Silanmischung gelöst, zusammen mit der Silanmischung homogen in einen kontinuierlich betriebenen Reaktor eingepumpt wird und nach erfolgter Umsetzung mit der Silanmischung den Reaktor verlassen soll, ist es besonders bevorzugt, den Katalysator in solchen Mengen einzusetzen, die in der Silanmischung zur Lösung gebracht werden können. In dieser besonders bevorzugten Ausführungsform wird daher die Menge an Katalysator etwa 4 % nicht überschreiten.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsge-  
mäßen Verfahrens zur Herstellung von Dimethyldichlorsilan  
aus Zwangsanfallprodukten der Methylchlorsilandirektsyn-  
these kann u. U. auch Methyldichlorsilan dem Reaktions-  
gemisch zugefügt werden. Methyldichlorsilan dient in  
5 dem erfindungsgemäßen Verfahren einerseits als ein die  
Umsetzung fördernder Cokatalysator, kann aber anderer-  
seits unter den erfindungsgemäßen Bedingungen eben-  
falls in das Nutzprodukt Dimethyldichlorsilan umge-  
wandelt werden, da ein interner Austausch von  $\text{CH}_3$  mit  
10 H etwa nach dem Schema



stattfinden kann (vgl. R. Calas et al, Journal of  
Organometallic Chemistry 206 279 (1981)).

15 Ein weiteres wichtiges Nebenprodukt der Direktsynthese  
ist Trimethylmonochlorsilan, das in der Siliconchemie  
Bedeutung hat als endgruppenbildendes und damit den  
Polymerisationsgrad steuerndes Reagens. Auch dieses  
Produkt kann falls erforderlich erfindungsgemäß umge-  
wandelt werden.  
20

Die Temperatur, bei der das erfindungsgemäße Verfahren  
durchgeführt wird, kann variieren, doch führt man die  
Umsetzung üblicherweise bei einer Temperatur oberhalb  
250°C aus. Bevorzugt wird die Umsetzung bei Temperatu-  
ren zwischen 300°C und 400°C ausgeführt.  
25

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei ~~erhöhtem~~ Druck durchgeführt. Die Umsetzung wird daher in Druckgefäßen wie z. B. Autoklaven oder einer ähnlichen Vorrichtung ausgeführt. In der bevorzugten Ausführungsform wird das  
5 erfindungsgemäße Verfahren bei Drucken bis zu 100 bar ausgeführt, besonders bevorzugt ist dabei ~~der~~ Bereich zwischen 30 und 60 bar.

Die Zeitdauer der Reaktion ist nicht ~~besonders~~ kritisch und kann ohne Schwierigkeiten vom Fachmann ermittelt  
10 werden.

In den bevorzugten Ausführungsformen werden die methylreichen niedrigsiedenden Anteile und die nichtspaltbaren Disilane mit dem Methyltrichlorsilan in Gegenwart des Katalysators für etwa 0,2 h bis etwa 8 h in Berührung  
15 gebracht, um das gewünschte Nutzprodukt zu erhalten. Die Reaktionszeit hängt naturgemäß etwas von ~~der~~ angewandten Temperatur und dem Druck ab. Bei der ~~besonders~~ bevorzugten Ausführungsform beträgt die Umsetzungsdauer zwischen 0,3 und 3 h.

20 Das erfindungsgemäße Verfahren kann ~~entweder~~ portionsweise, halbkontinuierlich oder kontinuierlich ausgeführt werden. In der bevorzugten Form wird das Verfahren kontinuierlich ausgeführt. In der am meisten bevorzugten Form wird der Katalysator in dem Reaktionsgemisch aufge-  
25 löst und homogen mit dem Reaktionsgemisch kontinuierlich in einen auf 250 bis 400°C aufgeheizten Autoklaven

eingepumpt. Der Druck ist von der Reaktionstemperatur abhängig und beträgt etwa 30 bis 100 bar, vorzugsweise 30 bis 60 bar. Die Reaktionszeit wird durch die Einpumpgeschwindigkeit so geregelt, daß die Verweilzeit des Reaktionsgemisches im Reaktor zwischen 0,3 und 3 h liegt. Der Ausdruck "Reaktor" beinhaltet dabei auch eine Kaskade aus mehreren Autoklaven. Nach erfolgter Umsetzung wird das Produktgemisch auf Atmosphärendruck entspannt und zur Isolierung des Dimethyldichlorsilans in an sich bekannter Weise aufgearbeitet.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert. Wenn nichts anderes angegeben, sind alle Teile Gewichtsteile:

Beispiel 1Beschreibung der Apparatur:

Die Reaktion zur Herstellung von Dimethyldichlorsilan wird durchgeführt in einer Kaskade aus zwei gleich  
5 großen, 5 l Inhalt fassenden Autoklaven, die mit einer  
möglichst kurzen Rohrleitung miteinander verbunden  
sind. Das weiter unten zu beschreibende Reaktionsge-  
misch wird mit Hilfe einer Kolbenmembranpumpe konti-  
nuierlich zugeführt. Die Pumpgeschwindigkeit wird da-  
10 bei so eingestellt, daß die Gesamtverweilzeit des  
Reaktionsgemisches in der Kaskade drei Stunden be-  
trägt. Die Temperatur der beiden Autoklaven beträgt  
350°C, auch die Rohrverbindung zwischen beiden Auto-  
klaven wird auf diese Temperatur beheizt. Der Reak-  
15 tionsdruck wird mit Hilfe eines pneumatischen Stell-  
ventils (lieferbar z.B. von der Fa. Kämmer GmbH,  
Essen) auf einen bestimmten konstanten Wert (hier  
56 bar) geregelt. Es besteht dabei ein Zusammenhang  
zwischen eingestelltem Druck und Füllgrad in der  
20 Apparatur. Beispielsweise ist bei Regelung des Druckes  
auf einen Wert von 56 bar die Apparatur zu etwa 25 %  
(gemessen an der kalten Reaktionsmischung) gefüllt.  
Will man höhere Füllgrade und damit höhere Durch-  
sätze erreichen, so müssen höhere Drücke in Kauf ge-  
25 nommen werden. Die Rohrleitung vom zweiten Autokla-  
ven bis zum Ventil wird nicht beheizt, wird aber mög-

- 5 lichst kurz gehalten, so daß das Reaktionsgemisch bei der Entspannung noch etwa 180°C heiß ist. Die Entspannung erfolgt in einem Schritt von 56 bar auf Atmosphärendruck. Das Produktgemisch wird aufgefangen und zur Aufarbeitung einer Destillationsapparatur zugeführt.

Beschreibung des Reaktionsgemisches:

Das eingesetzte Reaktionsgemisch enthält folgende Bestandteile:

10	68,6 %	Methyltrichlorsilan
	14,7 %	eines hochsiedenden nichtspaltbaren Restes
	14,7 %	einer niedrigsiedenden methytreichen Fraktion
	2 %	Aluminiumchlorid

- 15 Der hochsiedende nichtspaltbare Rest besteht unter anderen aus folgenden Disilanen, die in der Lage sind, Methylgruppen abzugeben: 18 % Hexamethyldisilan, 18,4 % Chlorpentamethyldisilan, 11,7 % 1,2-Dichlortetramethyldisilan und 3,5 % 1,1,2-Trichlortrimethyldisilan. Die methytreiche niedrigsiedende Fraktion
- 20 enthält folgende Substanzen, die in der Lage sind, Methylgruppen abzugeben: 61,3 % Tetramethylsilan und 11,9 % Dimethylmonochlorsilan. Zur Vorbereitung des
- 25 Reaktionsgemisches wird der Katalysator in dem hochsiedenden nichtspaltbaren Rest durch Einrühren bei

70°C gelöst. Die so erhaltene Lösung wird nach Abkühlen mit den restlichen Bestandteilen der Reaktionsmischung versetzt. Der Druck wird - wie oben angegeben - auf 56 bar eingestellt, die Pumpgeschwindigkeit beträgt 0,8 l/h. Das aufgefangene Rohproduktgemisch enthält 80 % unterhalb 80°C siedende Anteile. Die gaschromatographische Zusammensetzung dieser Fraktion ist wie folgt: 58,3 % Dimethyldichlorsilan, 5,2 % Trimethylmonochlorsilan, 32,8 % Methyltrichlorsilan, 2,0 % Methyldichlorsilan und 1,7 % andere leichtsiedende Komponenten ( $\text{SiHCl}_3$ , Kohlenwasserstoffe). Der nach der Abdestillation der monomeren Silane zurückbleibende höhersiedende chlorreiche Rest (20 % des Rohprodukts) wird nach bekannten Verfahren hydrolysiert und dadurch in einen gelblichen inerten Feststoff überführt.

#### Beispiel 2

Ein Gemisch aus 55 g Methyltrichlorsilan, 45 g eines hochsiedenden methylreichen Restes, 5 g einer leichtsiedenden methylreichen Fraktion und 4 g Natriumaluminiumchlorid wird in einem Autoklaven, der einem Gesamtinhalt von 0,5 l hat, gefüllt, auf 300°C aufgeheizt und 4 h bei dieser Temperatur unter Rühren gehalten. Die Zusammensetzungen der hochsiedenden und niedrigsiedenden methylreichen Fraktionen entspricht denen von Beispiel 1. Man erhält 57,6 g einer unter-

halb 80°C siedenden Fraktion, die folgende monomere Silane enthält: 66,4 % Dimethyldichlorsilan, 6,4 % Trimethylmonochlorsilan, 24,3 % Methyltrichlorsilan.

### Beispiel 3

- 5 Ein Gemisch aus 50 g Methyltrichlorsilan, 40 g eines  
hochsiedenden nichtspaltbaren Restes, 20 g einer  
methylreichen leichtsiedenden Fraktion und 2 g Alu-  
miniumchlorid wird in einem 0,5 l-Autoklaven auf 300°  
aufgeheizt und für 2h bei dieser Temperatur belassen.
- 10 Der hochsiedende Rest enthält folgende methylreiche  
Substanzen: 10,5 % Hexamethyldisilan, 14,5 % Chlor-  
pentamethyldisilan, 15,0 % 1,2-Dichlortetramethyl-  
disilan und 6,2 % 1,1,2-Trichlortrimethyldisilan.  
Die leichtsiedende Fraktion enthält als methylreiche
- 15 Komponenten 51,8 % Tetramethylsilan und 20,9 % Di-  
methylchlorsilan, 20,8 % Trimethylchlorsilan, 54,4 %  
Dimethyldichlorsilan und 3,6 % Methyldichlorsilan  
sowie 2,5 % sonstige leichtsiedende Bestandteile.

### Beispiel 4

- 20 In der in Beispiel 1 beschriebenen, kontinuierlich zu  
betreibenden Apparatur wird ein wie folgt zusammen-  
gesetztes Gemisch zur Reaktion gebracht: 64,1 % Methyl-  
trichlorsilan, 8,7 % eines hochsiedenden nichtspalt-  
baren Restes, 8,7 % einer leichtsiedenden methyl-  
reichen Fraktion, 9,0 % Trimethylchlorsilan, 8,7 %
- 25



Methyldichlorsilan und 0,9 % Aluminiumchlorid. Die Reaktionstemperatur beträgt 375°C, der Druck 78 bar, die Pumpgeschwindigkeit wird so eingestellt, daß eine Verweilzeit von 2h resultiert. Der hochsiedende

5 methylreiche Rest enthält folgende Komponenten, die in der Lage sind, Methylgruppen abzugeben: 14,9 % Hexamethyldisilan, 12,6 % Chlorpentamethyldisilan, 18,3 % 1,2-Dichlortetramethyldisilan und 16,5 % 1,1,2-Trimethyltrichlorsilan. Die leichtsiedende Fraktion ent-

10 hält als methylreiche Komponente 67,3 % Tetramethylsilan und 10,8 % Dimethylchlorsilan. Das Rohprodukt besteht aus 87,3 % einer Fraktion mit einem Siedepunkt unterhalb 80°C, die folgendermaßen zusammengesetzt ist: 3 % Trimethylchlorsilan, 59,1 % Dimethyldichlorsilan, 31,7 % Methyltrichlorsilan, 5 % Methyl-

15 dichlorsilan und 1,2 % sonstige leichtsiedende Verbindungen.

Patentansprüche

- 1) Verfahren zur Herstellung von Dimethyldichlorsilan aus den niedrig- und hochsiedenden Zwangsanfallprodukten der Methylchlorsilan-Direktsynthese, dadurch gekennzeichnet, daß man Methyltrichlorsilan bei Temperaturen zwischen 250°C und 400°C und bei Drucken bis zu 100 bar gleichzeitig mit den methylgruppenreichen, niedrig siedenden Anteilen und den hochsiedenden, nicht-spaltbaren Anteilen, in Gegenwart eines Katalysators umsetzt.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktion noch Methyldichlorsilan und/oder Trimethylchlorsilan zugesetzt werden.
- 3) Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysator Aluminiumchlorid einsetzt.
- 4) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren kontinuierlich durchgeführt wird.